

Л., 1989. – 29 с. – Деп. в ВИНТИ 14.11.89, № 6859-В89. (VII Межвузовская конференция молодых учёных «Развитие фундаментальных и прикладных исследований», Ленинград, 1989).  
ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО  
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Редколлегия журнала Вестник ЛГУ  
серия физика, химия  
УДК 535.548

А.В.Бармасов, В.А.Резников

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Ленинград  
1989

Ранее нами сообщалось об эффекте светоиндуцированной кристаллизации в кристаллах  $\beta$ -AgI [1]. Из анализа экспериментальных данных следовало, что кристаллизация происходила по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК), где под паром понимались продукты фотолиза и подвижные ионы, а жидкая фаза в структуре твердого тела возникала локально вследствие образования твердого раствора и изменения структуры кристаллической решетки вплоть до полного разупорядочения. В дополнение к этому в работе [2] были приведены электронномикроскопические и спектральные данные, подтверждающие изменение структуры и ее разупорядочение как результат облучения микрокристаллов AgI.

Полиморфизм, наличие структурного фазового перехода в суперионное состояние [3], а также возможность фотоиндуцированного фазового перехода [4,5] в AgI позволяли предположить, что наиболее эффективно светоиндуцированная кристаллизация может происходить в кристаллах, находящихся в суперионном состоянии. Это вероятно и потому, что суперионные соединения могут образовывать твердые растворы [6]. Если предположить, что разупорядочение структуры и высокая концентрация подвижных ионов могут определять эффективность кристаллизации в твердой фазе, то ее правомерно ожидать также и в стеклах с высоким уровнем ионной проводимости (в них высокий уровень нарушения дальнего порядка существует исходно).

Для получения более общей картины с целью уточнения механизма твердофазной кристаллизации облучению были подвергнуты различные полупроводниковые соединения (AgI, Ag RbI, LiIO<sub>4</sub>, CdS, AgBr, AgBr Ag<sub>2</sub>S As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>).

4 52

LiIO<sub>4</sub> , CdS, AgBr, AgBr Ag<sub>2</sub>S As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ).1

3 2 2 32

Как ранее нами отмечалось, при облучении кристаллов AgI светом из спектральной области собственного поглощения в объеме и на поверхности AgI происходит нитевидная кристаллизация [1]. Кроме того, в объеме прозрачных кристаллов наблюдается образование полостей, имеющих треугольную форму в плоском сечении и ориентированных в направлении гексагональной оси кристалла. Прямой корреляции между нитевидной кристаллизацией и образованием полостей не установлено, из чего

можно заключить, что полости наиболее вероятно представляют собой кристаллизацию вакансий, такая возможность при обычном синтезе кристаллов показана в работе [7].

В работе [1] отмечалось, что при облучении AgI на поверхности кристалла может образовываться йод. В этом случае фотолитическое серебро наиболее вероятно должно распределяться по межузельным тетраэдрическим позициям в решетке AgI с образованием гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Существование  $g$ -AgI в решетке  $b$ -AgI спектрально показано в работе [8]. Действительно, при наблюдении облучаемых кристаллов в микроскоп в скрещенных поляризаторах можно видеть образование темных участков, ориентированных ортогонально гексагональной оси кристалла. Кроме того, прямое наблюдение конденсации молекулярного йода в объеме полостей подтверждает пространственное перераспределение фотолитического продукта. Тем самым образование твердого раствора фотолитического серебра в AgI и кристаллизацию вакансий серебра можно рассматривать как взаимосвязанные процессы, происходящие в одном соединении в результате одного внешнего воздействия, а нитевидную и отрицательную кристаллизацию - как следствие концентрирования различных дефектов кристаллической структуры.

При облучении кристаллов AgI наблюдается также образование красных кристаллов AgI [1]. Наиболее эффективно кристаллизация красного AgI происходила при облучении светом лампы накаливания (в особенности в тех кристаллах, которые ранее были подвергнуты УФ-облучению). Из этих данных можно предположить активное поглощение энергии на примесных уровнях, создаваемых собственными радиационными дефектами. В связи с этим кристаллы  $b$ -AgI были подвергнуты облучению светом различной интенсивности из спектральной области, дополнительной к области собственного поглощения. В качестве источников излучения использовались лазеры ( $\lambda = 1061, 531, 633$  нм). Кристаллизация красного AgI происходит во всех случаях, а также когда образцы ранее не были подвергнуты УФ-облучению, а интегральная мощность длинноволнового излучения ИК-лазера была не ме-2

21

нее 1 Вт/см<sup>2</sup>. Наиболее вероятным объяснением такого результа-

та можно считать многофотонный механизм размножения дефектов [9]. Образование красных кристаллов AgI происходит за время от 1 до 72 часов после облучения, что указывает на существенную роль диффузии катионов в этом процессе.

Методом дифференциальной микрокалориметрии в области температур 20 - 170°C в красных кристаллах AgI не было выявлено пика теплоемкости, связанного со структурным переходом  $\beta$  -  $\alpha$ . Для исключения возможности ошибок (масса этих кристаллов не превышала единиц миллиграммов) было исследовано несколько образцов  $\beta$ -AgI с близкими массами, в которых пик теплоемкости уверенно фиксируется при фазовом переходе  $\beta$  --  $\alpha$  и  $\alpha$  -  $\beta$ .

Растворимость красного AgI в водном растворе KI крайне низка по сравнению с  $\beta$ -AgI, однако скачкообразно возрастает не менее, чем в 100 раз при нагреве до 70 - 80°C. В аналогичной ситуации растворимость  $\beta$ -AgI возрастает не более, чем в 10 раз. Сходные результаты были получены при использовании водного раствора сульфата натрия, из чего следует, что в красном AgI существует большое число слабосвязанных катионов, переходящих в подвижное состояние при разогреве кристалла. Это предположение косвенно подтверждается потемнением красного AgI при разогреве до 90 - 100°C и последующим просветлением по мере охлаждения, что можно интерпретировать как выделение фазы квазимолекулярного серебра в приповерхностной области кристалла (как следствие кулоновского взаимодействия большого числа межузельных катионов) и его последующее растворение в кристалле. Тонкие плоские образцы красного AgI не просветляются в скрещенных поляризаторах, то есть представляют собой кубическую модификацию AgI. Совокупность имеющихся данных дает основание предположить, что красный AgI является  $\alpha$ -модификацией, стабилизированной собственными дефектами в условиях комнатных температур.

Таким образом, в  $\beta$ -AgI проявляется одна из форм твердофазной кристаллизации, отличительной чертой которой является относительно медленная равномерная диффузия катионов из объема кристалла в область формирования новой фазы.

Одним из видов светоиндуцированной кристаллизации в  $\beta$ -AgI являются игольчатые кристаллы на поверхности, структура которых соответствует 2H-политипу, то есть в данном случае имеет место типичная кристаллизация из расплава или раствора на свободной поверхности, происходящая в условиях стехиометрии состава (или относительно небольшого избытка йода). Преимущественным местом образования игольчатых кристаллов служат дефекты огранки или эпитаксиальные кристаллы AgI. С целью подтверждения этого вывода порошкообразный  $\beta$ -AgI помещался в герметичную прозрачную ампулу совместно с порошком йодистого рубидия, являющегося "растворителем" для AgI, и облучался солнечным светом в течение нескольких суток. На стенке ампулы наблюдалось образование красных кристаллов AgI, капель, смачивающих стенку ампулы, а также белых игольчатых кристаллов. Рост игл происходит как из капель, так и из конгломератов частиц. Капли на стенке и кристаллизация из них игл указывают на конденсацию при испарении твердого раствора рубидиевой и серебряной солей. Из аналогии форм кристаллизации как следствие может вытекать и эквивалентность механизма.

При облучении УФ-светом кристаллов Ag RbI (в условиях1  
4 52

эксперимента находящихся в суперионном состоянии) происходит однородное серое окрашивание с сохранением оптической прозрачности кристаллов вне зависимости от импульсного или непрерывного характера излучения, при этом энергетические дозы облучения, вызывающие окрашивание, на три порядка меньше, чем в случае AgI. Высокая концентрация межузельных катионов в Ag RbI не дает основания предполагать, что фотоэлектроны,1  
4 52

образующиеся в кристалле, остаются в зоне проводимости и обуславливают металлизацию соединения. Нитевидная кристаллизация в Ag RbI наблюдается лишь на стадии его разложения, и1  
4 52

следует предположить, что фотоиндуцированное серое окрашивание в объеме является результатом образования областей металлической связи, которые либо составляют единую сетку в объеме кристалла, либо распределены в нем однородно. Этот вывод совпадает качественно с выводом об обобществлении фотоэлектрона в катионной подсистеме суперионного йодомеркурата серебра

[10]. На металлизацию суперионного соединения под действием света также указывает изменение диэлектрической проницаемости конденсатора с пленкой из такого соединения при освещении [4].

Можно ожидать спектрального проявления образования малоатомных серебряных агрегатов в структуре суперионного соединения по образованию наведенных полос поглощения, соответствующих поверхностным плазмонам [11], в то время как серебряные частицы еще не выделились в отдельную фазу. В работе [2] нами представлен спектр наведенного поглощения Ag, однако нет оснований считать, что это серебро входит в AgI как составная катионная подсистема. На рис. 1 представлен разностный спектр поглощения микрокристаллов Ag HgI , где отчетливо виден мак-1

2 42

симум в области 360 - 370 нм, что может соответствовать четырех-шестиатомным агрегатам серебра [11]. Наблюдаемый максимум имеет высокую устойчивость по длине волны в области температур до 27°C, интенсивность поглощения возрастает при увеличении дозы облучения в пределах зондирующей засветки спектрофотометра. Нагрев свыше 27°C сопровождается смещением максимума в видимую область спектра и его постепенным размыванием. Известные свойства данных микрокристаллов исключают возможность образования устойчивых частиц серебра в условиях описанного эксперимента, что позволяет рассматривать этот результат как подтверждение образования металлической связи в структуре суперионного соединения при образовании в нем фотоэлектронов.

Йодат лития является полиморфным соединением, в котором уровень проводимости зависит от условий синтеза и для которого известно образование радиационно-стимулированных дефектов кристаллической структуры [12]. Кроме того, в работах [13,14] показано, что при УФ-облучении в LiIO , как и в AgI, наблю-1

32

дается нитевидная кристаллизация основного состава, а в работе [15] показано существование нитевидных структур в достаточно совершенных кристаллах LiIO , которые авторы приписыва-1

32

ют специфике роста кристалла в условиях захвата маточного раствора и инородных макропримесей. В совокупности эти факты

определяют LiIO как достаточно удобный объект для исследования твердофазной кристаллизации.

Эффективность нитевидной кристаллизации в LiIO выше для кристаллов, выращенных из растворов с  $\text{pH} = 5,0 - 7,0$ , причем

в кристаллах, выращенных из растворов с  $\text{pH}$  менее 1,8, она не наблюдается. Как и в AgI, нитевидные кристаллы в LiIO имеют цилиндрическую и плоскую форму в ортогональном сечении, а также сходные линейные размеры, что дает основание предполагать сходный механизм кристаллизации.

Как и в случае с AgI, часть нитей имеет ярко выраженную поверхностную металлизацию, которая в данном случае носит примесный характер (цинк, марганец, железо). Кристаллизация примесного металла в виде отдельной фазы происходит также при облучении LiIO видимым и ближним УФ-светом. Присутствие инородных примесей в номинально чистом веществе наиболее вероятно следует отнести к условиям синтеза из водных растворов, так как даже дважды перегнанная вода содержит примеси металла в количествах, обнаруживаемых спектральными и химическими методами с применением сорбционного концентрирования. Аналогия с AgI возможна, если фотолитический металл рассматривать как собственную примесь. Возможность растворения и переноса инородного металла в LiIO была проверена в прямом эксперименте, когда происходило разрушение напыленного серебряного покрытия и кристаллизация частиц серебра в местах сколов или иных дефектах огранки. Фактически ранее этот же результат наблюдался в серебряных контактах ультразвуковых преобразователей на основе пластин из LiIO. Кроме того, существование малоатомных серебряных комплексов в объеме пластин LiIO с ранее напыленным серебром проявляется в образовании широкой полосы наведенного поглощения в области 340 - 350 нм в разностном спектре поглощения (рис. 2).

В отличие от AgI в LiIO при облучении светом из области собственного поглощения на гранях (1010) и дефектах огранки образуются фигуры травления, а также происходит рост кристаллов основного состава, ориентированных вдоль гексагональной оси. Во всех случаях эффективность кристаллизации обратно про-

родных примесей в номинально чистом веществе наиболее вероятно следует отнести к условиям синтеза из водных растворов, так как даже дважды перегнанная вода содержит примеси металла в количествах, обнаруживаемых спектральными и химическими методами с применением сорбционного концентрирования. Аналогия с AgI возможна, если фотолитический металл рассматривать как собственную примесь. Возможность растворения и переноса инородного металла в LiIO была проверена в прямом эксперименте, когда происходило разрушение напыленного серебряного покрытия и кристаллизация частиц серебра в местах сколов или иных дефектах огранки. Фактически ранее этот же результат наблюдался в серебряных контактах ультразвуковых преобразователей на основе пластин из LiIO. Кроме того, существование малоатомных серебряных комплексов в объеме пластин LiIO с ранее напыленным серебром проявляется в образовании широкой полосы наведенного поглощения в области 340 - 350 нм в разностном спектре поглощения (рис. 2).

В отличие от AgI в LiIO при облучении светом из области собственного поглощения на гранях (1010) и дефектах огранки образуются фигуры травления, а также происходит рост кристаллов основного состава, ориентированных вдоль гексагональной оси. Во всех случаях эффективность кристаллизации обратно про-

родных примесей в номинально чистом веществе наиболее вероятно следует отнести к условиям синтеза из водных растворов, так как даже дважды перегнанная вода содержит примеси металла в количествах, обнаруживаемых спектральными и химическими методами с применением сорбционного концентрирования. Аналогия с AgI возможна, если фотолитический металл рассматривать как собственную примесь. Возможность растворения и переноса инородного металла в LiIO была проверена в прямом эксперименте, когда происходило разрушение напыленного серебряного покрытия и кристаллизация частиц серебра в местах сколов или иных дефектах огранки. Фактически ранее этот же результат наблюдался в серебряных контактах ультразвуковых преобразователей на основе пластин из LiIO. Кроме того, существование малоатомных серебряных комплексов в объеме пластин LiIO с ранее напыленным серебром проявляется в образовании широкой полосы наведенного поглощения в области 340 - 350 нм в разностном спектре поглощения (рис. 2).

В отличие от AgI в LiIO при облучении светом из области собственного поглощения на гранях (1010) и дефектах огранки образуются фигуры травления, а также происходит рост кристаллов основного состава, ориентированных вдоль гексагональной оси. Во всех случаях эффективность кристаллизации обратно про-

порциональна величине ионной проводимости. Разные формы кристаллизации можно рассматривать как проявление перераспределения массы вещества в результате облучения кристалла. В ряде кристаллов с относительно высоким уровнем проводимости отмечается образование каналов вдоль гексагональной оси кристалла при его облучении и одновременном воздействии электрическими импульсами или при разогреве, однако получаемые каналы представляют собой полости, а не пористые структуры, как отмечается в работе [15].

Описанные эффекты светоиндуцированной кристаллизации в LiIO можно было бы рассматривать в рамках обычной химической

32

перекристаллизации из раствора или посредством растворителя при световом инициировании химического процесса [16]. В наших экспериментах пары воды как химического травителя исключались проведением облучения в закрытой кварцевой ампуле с размещением в ней водноселективного адсорбента. Возможная роль включенного маточного водного раствора проверялась облучением кристаллов в запаянных кварцевых ампулах. В ряде случаев наблюдается кристаллизация LiIO на стенках ампул, что можно

32

рассматривать как испарение маточного раствора из кристалла и конденсацию с последующей кристаллизацией, однако конденсация воды в виде отдельной фазы не наблюдается. Совокупность имеющих данные, а также пропорциональность степени травления или кристаллизации дозе облучения и плоская форма части нитевидных кристаллов не позволяют рассматривать только фотоиницированное химическое травление. В данном случае проявляется именно световое травление.

Образование фигур химического травления обычно связывают с уменьшением энергии связи атомов в области дислокаций, межзерновых границ и иных дефектов кристаллической решетки [17, 18]. С другой стороны, как показывают полученные нами и известные из ряда работ (см. например [19, 20]) результаты, в областях структурных дефектов возможно концентрирование примесей или подвижных ионов, связывание которых растворителем также может привести к эффектам избирательного травления.

Так, например, травление CdS в водном растворе KI AgI



происходит только при освещении светом из области собственного поглощения CdS, что в нашем эксперименте производилось с помощью лампы накаливания или синие-зеленого излучения аргонового лазера. Конечный результат травления проявляется в образовании Ag<sub>2</sub>S в растворе и кристаллизации CdI<sub>2</sub> нитями в объеме

CdS. В данном случае механизмом избирательного химического травления следует считать диссоциацию экситонного возбуждения в области дислокации, связывание фотоэлектрона на поверхности кристалла серебросодержащим комплексом и последующим разложением комплекса, адсорбцией атома серебра и реализацией дырки в виде свободной серы на поверхности в местах выхода дислокации. Активность серебряных частиц на поверхности полупроводника и диффузия серы в растворе приводят к окислению Ag до Ag<sub>2</sub>S. Образование свободного серебра и увеличение концентра-

ций йода в растворе приводит к связыванию I с Cd в месте образования вакансий серы. Данный случай может быть рассмотрен с позиции диффузионного механизма травления, где диффундирующим элементом является вакансия. Устойчивость кластеров серебра на поверхности CdS в окружении электролита может быть объяснена лишь хемосорбцией, а также связыванием избыточного йода. В дальнейшем процесс проходит через стадию образования коллоидного серебра и его окисление свободной серой. С позиции диффузионного механизма травления можно рассматривать растворение Ag из AgI в водном растворе сульфата натрия, которое тем выше, чем выше концентрация подвижных катионов. В данном случае эффективность светового травления в количественном отношении больше в AgI, что можно отнести как к более высокой концентрации подвижного Ag<sup>+</sup>, так и к полиморфизму AgI.

Если рассматривать эффекты светового травления в LiIO<sub>3</sub>

как диффузионный массоперенос под действием генерируемой светом разности потенциалов, то понижение эффективности светопроводимости в LiIO<sub>3</sub> с ростом проводимости в LiIO<sub>3</sub> ка-

чеством совпадает с результатом облучения в Ag RbI . Такой

вывод подтверждается тем, что при увеличении интенсивности облучения в кристаллах с высоким уровнем ионной подвижности (ρН = 2,0) можно наблюдать образование поверхностных периоди-

ческих наплывов, что с позиций массопереноса можно интерпретировать как параллельный перенос массы во всем объеме кристалла.

Диффузионный механизм перекристаллизации вполне объясняет факт преимущественности ее в полиморфных соединениях с высокой ионной подвижностью. В этом аспекте представляет интерес сравнительный анализ изменений, происходящих при облучении кристаллов CdS и AgBr.

Кристаллы CdS и AgBr известны как фотоэлектрически активные полупроводники. Для кристалла CdS, не обладающего существенной ионной проводимостью, известна кубическая модификация в условиях высоких температур и давлений. Кристаллы AgBr известны только в одной модификации и обладают в отличие от CdS высоким уровнем френкелевских дефектов [21].

В реальных кристаллах CdS наблюдают различные структурные изменения при достаточно больших дозах облучения [22,23].

В наших экспериментах использовались различные по условиям синтеза кристаллы как с хорошей огранкой (номинально бездефектные), так и с высоким уровнем структурных дефектов, обусловливаемых неравновесностью газотранспортного синтеза или неоднородным полем температур в условиях зонной кристаллизации из расплава.

В кристаллах с исходно высоким уровнем структурных дефектов при облучении в течение нескольких часов излучением аргонового лазера мощностью около 1 Вт происходит образование Cd на свободных поверхностях, а также кристаллов CdS красного цвета. Отдельные красные кристаллы CdS с линейным размером 30 - 50 мкм имеют отчетливый кубический габитус и не просветляются в скрещенных поляризаторах. Совокупность этих данных указывает на образование кубической модификации CdS, стабилизированной избытком кадмия. Этот результат аналогичен результатам в AgI с той разницей, что средний суммарный уровень облучения в случае CdS не менее, чем в 10 раз выше по сравнению с уровнем облучения AgI. Кроме того, удалось наблюдать несколько плоских нитевидных кристаллов CdS, однако их малое количество не позволило произвести прямого наблюдения их рос-

та из кристалла, что не позволяет в данной работе однозначно говорить об аналогии механизма образования нитевидных кристаллов CdS и механизма нитевидной кристаллизации в AgI.

В кристаллах CdS с совершенной огранкой при тех же условиях облучения происходит лишь однородное окрашивание кристаллов, что дает основание предположить определяющую роль структурных дефектов в локализации энергии возбуждения. На поверхности этих же кристаллов эпитаксировался порошкообразный AgI, после чего кристаллы облучались светом из спектральной области длинноволнового края поглощения CdS. В отдельных эпитаксиальных кристаллах AgI происходит образование Ag<sub>2</sub>S, а

22

в объеме CdS формируются отрицательные кристаллы. Этот результат качественно совпадает с результатом фотохимического травления CdS в растворе KI AgI и прямо показывает, что полости являются кристаллизацией вакансий Cd, что совпадает с аналогичными результатами в AgI.

Фотолиз в кристаллах AgBr достаточно хорошо изучен, так как до настоящего времени это соединение является основой традиционной фотографии [21], тем не менее нельзя утверждать, что в данном случае картина является достаточно ясной, что следует хотя бы из множественности моделей первичных стадий фотолиза [24–28]. Ранее авторами было изложено свое представление о начальной стадии фотолиза в галоидосеребряных фотографических материалах [1,2], которое в данной работе уточняется на основании новых экспериментов.

В номинально чистых кристаллах AgBr фотолиз проявляется как декорирование дислокаций фотолитическим серебром [21], при этом образуется свободный (молекулярный) бром, сублимирующий с поверхности [29]. Фотолиз кристаллов AgBr в воде проявляется аналогично и происходит более интенсивно при меньших дозах засветки. Эпитаксирование порошкообразного AgI на кристаллах AgBr дает картину преимущественных фотоиндуцированных изменений в эпитаксе в виде изменения его окраски до оранжевой и кристаллизации Ag в области эпитакса, причем в остальной части поверхности AgBr серебро не выделяется. Концентрирование фотолитического серебра в суперионном эпитаксе

ранее было показано авторами в [30]. Однако эти данные не позволяют однозначно определить механизм концентрирования фотолитического металла, то есть может происходить как катионная диффузия из объема, так и диффузия неосновных носителей к эпитаксу, и образование фотолитического металла на границе эпитакса.

Химическая сенсбилизация микрокристаллов AgBr, представляющая собой обработку в избирательно работающих химических травителях, приводит к образованию поверхностных эпитаксов с более высокой концентрацией подвижного серебра по сравнению с субстратом. Ранее нами было сделано предположение, что эти эпитаксы являются суперионными соединениями [1]. С этих позиций катионная составляющая эпитаксов может формироваться из подвижных катионов AgBr путем их диффузии к одной или нескольким точкам поверхности, что, однако, предполагает существование относительно свободной диффузии катионов в AgBr. Модельное химическое травление кристаллов AgBr в растворе тиосульфата натрия, а в особенности фотохимическое травление приводит к образованию бугорков на поверхности кристаллов, содержащих I в качестве примеси замещения, которые со временем приобретают огранку, причем последующее освещение приводит к выделению серебра на поверхности части бугорков. С чисто химической точки зрения бугорки являются областями кристалла с меньшей растворимостью. Наиболее вероятно можно было бы предположить, что бугорки есть проявление неоднородности концентрации I в AgBr с образованием решетки AgI или твердого раствора замещения AgBr I. В таком случае право-

мерна диффузия  $Ag^+$  вдоль области концентрирования I в AgBr. Тем самым модельный эксперимент можно рассматривать как подтверждение диффузии катионов при формировании эпитаксов. Более высокая концентрация подвижных катионов в эпитаксе позволяет рассматривать его как электрод, создающий градиент потенциала в кристалле. Такой электрод является ионоселективным [31]. При его нейтрализации тем или иным способом (например, посредством поглощения фотоэлектронов) он, как частично разупорядоченный суперионный кристалл, способен к поглощению дополнительного числа подвижных катионов из субстрата.

Тем самым суперионный эпитакс на AgBr выполняет по крайней мере две функции: 1) как любой дефект кристалла локализует возбуждение кристаллической решетки, способствует диссоциации электронно-дырочной пары, 2) поглощает фотозлектрон, а на последующей стадии - междузельный катион из AgBr. Модель образования металлической фазы в структуре суперионного соединения была рассмотрена выше в данной работе, а обоснование такого процесса в серии экспериментов приведено в работах [1, 32]. В такой модели также предполагается свободная диффузия  $Ag^+$  из AgBr к суперионному эпитаксу.

Несомненный интерес представляло бы прямое наблюдение образования кристаллических эпитаксов в модельном эксперименте. То, что в эксперименте с фиксажным травлением AgBr и последующим облучением не наблюдалось образование эпитаксов, наиболее вероятно можно отнести к отсутствию в чистом фиксажном растворе слабосвязанной (лабильной) серы, а также к отсутствию условий для медленного (и соответственно наблюдаемого) формирования инородных эпитаксов.

Из этих соображений в качестве травителя мы использовали реальный отработанный фиксаж, т.е. слабый травитель, в котором существует слабосвязанная сера, что хорошо известно как из практики фотографии, так и из большого числа работ по анализу фиксажных растворов (см. например [21,26]). Облучение на начальном этапе проводилось He-Ne лазером, что, по нашему мнению, должно приводить к внутриобъемному образованию подвижного серебра, диффундирующего по кулоновскому механизму к поверхности в область концентрации серы, т.е. туда, где могут быть катионные вакансии.

С целью повышения эффективности поглощения и для сравнения получаемых результатов на часть кристаллов предварительно наносился сенсibilизатор (краситель).

Во всех кристаллах AgBr в отдельных местах граней (111) образуются красные точки микронных размеров, часть из которых увеличивается по мере облучения, приобретает кубическую огранку, темнеет и отделяется от основного кристалла.

Рентгеноструктурный микронзондовый анализ показал, что

элементный состав красных кристаллов соответствует Ag, Br, I, S при преимущественной концентрации Ag, различной в разных образцах. Эффективность образования красных кристаллов в случае использования красителя выше, чем без него. В отличие от необработанных кристаллов AgBr прозрачность обработанных не меняется при облучении, а фотолитическое серебро образуется только в эпитаксе или на его месте в случае отделения эпитакса.

Тем самым суперионная модель центров чувствительности в этом эксперименте получает прямое подтверждение.

В то же время следует отметить, что нам не удалось наблюдать образование металлических нитей из эпитакса.

То, что в номинально чистых кристаллах AgBr выделение серебра происходит на поверхности в виде плоских частиц, а в эмульсионных кристаллах преимущественно в виде нитевидных структур (как и в AgI), существенно больших по размеру, чем эпитаксиальные центры чувствительности, указывает на то, что нитевидность есть проявление свойств фотографических эмульсионных микрокристаллов. Как отмечалось ранее, диффузия серебра вдоль дислокаций маловероятна, тем более, что само существование дислокаций в микрокристаллах AgBr затруднено [33]. В чистых кристаллах AgBr более вероятно перемещение Ag в междоузлие.

Иная картина будет в случае введения примесей, в частности йода, что обычно и делается при изготовлении фотографических микрокристаллов AgBr. Как показано в работах [34,35], йод распределяется в AgBr неоднородно и образует решетку AgI в AgBr. В кубической структуре AgBr существует либо кубическая модификация AgI, либо полностью (или частично) разупорядоченная структура AgI. В этих условиях формирование дислокаций вдоль направления [111] вполне правомерно, так же как и формирование AgI вдоль дислокаций. Тем самым мы приходим к возможности формирования каналов в AgBr, подвижность серебра в которых определяется степенью разупорядочения AgI. Относительная концентрация йода в фотографических микрокристаллах (единицы и десятые доли процента) дает основание считать, что

и размер каналов в поперечнике может достигать  $10^{-10}$  от линейного размера микрокристаллов AgBr, что составляет от 1 до 10 нм и достаточно хорошо соответствует данным по размерам серебряных центров скрытого изображения (см. [1] и цитированную там литературу). Более важным в рамках рассматриваемого вопроса представляется тот факт, что кристаллизация серебра в каналах происходит в виде игл [36].

"Каналирование" электрического разряда через кристаллы AgI, AgBr(I), а также Cu<sub>2-x</sub>Se<sub>x2</sub>, как показано в работе [37],1

является дополнительным подтверждением существования каналов в эмульсионных кристаллах AgBr. При "каналировании" тока через AgI на выходе с поверхности происходит распыление жидкого AgI, который ложится в виде аморфного слоя, а при "каналировании" тока через AgBr(I) на подложке наблюдается точечное осаждение серебра. При облучении кристаллов AgBr(I) через скрещенные поляризаторы наблюдается неоднородная зеленая люминесценция, причем темные области в большинстве случаев представляют собой вытянутые структуры.

Тем самым структура эмульсионных AgBr(I) является достаточно сложной, а закономерности образования частиц скрытого фотографического изображения и фотографического усиления при проявлении вполне следуют из этой структуры.

В модельном эксперименте создание структуры AgI целесообразно проводить в кристаллах AgCl, так как они оптически прозрачны в видимой области, что удобно для наблюдения и фотографирования, а воздействие на AgI со стороны решетки AgCl больше за счет большего различия в межатомных состояниях, что позволяет более контрастно изменить ситуацию на границе раздела.

Номинально чистые кристаллы AgCl выдерживались в парах йода и периодически облучались видимым и ближним УФ-светом. Такие условия предполагали слабое фотохимическое травление йодистоводородной кислотой на поверхности в местах выхода дислокаций, и по существу этот эксперимент аналогичен ранее описанному фотохимическому травлению CdS в растворе KI AgI. Кроме того, кристаллы AgCl периодически отбеливались по стан-

дартной методике с целью удаления поверхностных центров отложения фотолитического серебра.

В обработанных кристаллах при диффузно-теновом освещении наблюдаются внутриобъемные нитевидные структуры, преимущественно черного цвета, часть из которых на поверхности образует нити правильной конусообразной формы. Диаметр нитевидных структур в объеме - единицы микрометров при длине до сотен микрометров, длина свободного конца нитей - 30-50 мкм.

С помощью зондирующей иглы и электрометрического вольтметра нами установлено, что при освещении образца на конце выходящей нити образуется положительный потенциал величиной 0,1-0,5 мВ, который стабилизируется при освещении и падает на 20-30% при выключении освещения.

Отбеливающая обработка не затрагивает нитевидные структуры, в то время как водноаммиачная обработка обесцвечивает свободную часть нитей и уменьшает их длину.

Эти данные позволяют рассматривать нити как инжектированный в электролит серебряный электрод.

С точки зрения научной фотографии, этот результат является принципиальным, так как позволяет на единых позициях объединить основные известные результаты и модели. С позиции физики твердого тела, мы имеем по крайней мере две модели образования нитевидных структур и "усов": описанную выше для AgI и LiIO и описанную для CdS и AgCl.1

32

В AgBr, как и в CdS, существенную роль в формировании новой фазы играют неоднородности или дефекты кристаллической решетки, причем роль френкелевских дефектов вторична. Основным подтверждением здесь следует считать образование отрицательных кристаллов, которых в AgBr мы (как и другие авторы) не наблюдали. Нитевидные кристаллы AgBr нам также не удалось наблюдать, что, однако, не исключает возможности их образования (подтверждением этому может служить увеличение пластичности кристаллов AgBr при длительном облучении).

Если определяющими условиями в твердофазной перекристаллизации является высокая степень нарушения трансляционной симметрии, а также уровень ионной подвижности, то сходные



процессы следует ожидать в стеклах с высокой ионной проводимостью. В наших экспериментах использовались стекла состава  $\text{AgBr Ag}_2\text{S As}_2\text{S}_3$ , в которых уровень ионной проводимости возрастает с увеличением концентрации  $\text{AgBr}$  от 20 до 60 массовых процентов [31].

Стекла облучались видимым светом лампы накаливания. Облучение сопровождалось образованием на поверхности фигур травления в виде полусферических лунок. Преимущественным местом образования лунок являются поверхности, которые (по условиям синтеза) контактировали со стенками кварцевых ампул, то есть области с наиболее высоким отклонением от равновесного состояния. Средний диаметр лунок и их количество пропорциональны концентрации  $\text{AgBr}$ . В стеклах с содержанием  $\text{AgBr}$  менее 40% в условиях эксперимента инициированное светом травление прекращается и размер лунок стабилизируется. Кроме того, одновременно с образованием лунок увеличивается отражательная способность поверхности образцов. Эти результаты (с учетом большого коэффициента поглощения) позволяют предположить, что лунки связаны с уходом галогена и растворением фотолитического серебра в массе стекла [31]. В этом предположении стабилизация уровня травления связана с экранированием дырок катионной жидкостью в приповерхностной области. Подтверждением модели может служить то, что последующее облучение сопровождается фазовым разделением и достаточно интенсивной нитевидной кристаллизацией, при этом химический состав нитей соответствует компонентному составу стекол, в количественном отношении преобладают бесцветные нити  $\text{AgBr}$ . Сходные результаты наблюдаются в стеклах с иным компонентным составом  $\text{AgNaI}$  и халькогенидов. В отличие от кристаллов в стеклах нет выделенного направления нитевидной кристаллизации, что, как и форму фигур травления, можно рассматривать как свидетельство отсутствия в системе дальнего порядка.

Необратимое фотохимическое травление в приповерхностном слое суперионных стекол интересно с практической точки зрения, так как дает возможность рассмотрения и использования

рельефграфического материала с пороговыми свойствами по отношению к уровню сигнала. Разрешающая способность такого материала определяется размером микронеоднородностей в структуре стекла, то есть такой материал вполне пригоден для голографической записи в реальном масштабе времени.

Таким образом, из сопоставления величины ионной подвижности и эффективности твердофазной кристаллизации в суперионных кристаллах и стеклах можно заключить, что пространственная микронеоднородность является необходимым условием локализации энергии возбуждения и направленности диффузии в твердом теле.

В ряде работ [12,38-42] приводятся экспериментальные данные по локализации энергии различных видов облучения в стеклах с получением эффектов локального разогрева, структурных изменений и т.п. Размеры наблюдаемых нами форм кристаллизации значительно превосходят области микронеоднородности в структуре стекла, что качественно совпадает со светоиндуцированной перекристаллизацией в порошке AgI [1]. Из этого следует, что промежуточным состоянием в системе укрупняющихся частиц является образование областей расплава, смачивающих собственную твердую фазу, что подтверждается светоиндуцированным комкованием в порошках AgI, CuI при плотности вещества, близкой к плотности монокристалла, а также прямым наблюдением стеклообразного состояния в объеме комков.

Рекристаллизация в системе сформированного однокомпонентного порошка может рассматриваться как частный случай, где области микронеоднородности соответствуют единичной частице, а область контакта точечная по сравнению с размерами частицы. Механизм спекания однокомпонентных частиц также рассматривается с позиции вязкого слияния жидких капель в результате взаимодиффузии [42]. При термическом спекании, когда подводимая энергия в первом приближении однородно распределяется в объеме сформированного порошка, имеется лишь один тип фазовой перекристаллизации: полости - вещество. Областью наибольшего разупорядочения в системе термически спекаемых однокомпонентных частиц является область их контакта, и в

этих условиях движение примеси всегда происходит в глубь вещества и в разных направлениях для разных пар спекаемых частиц, что не дает основания ожидать кристаллизации макрочастиц примесного состава.

Наблюдаемые явления светоиндуцированной перекристаллизации и фазового разделения в стеклах и сформированных порошках соответствуют неоднородному распределению областей расплава в объеме, обусловливаемому степенью относительного разупорядочения структуры.

Прямым подтверждением здесь можно считать наблюдение капель халькогенидов на бесцветной фазе AgI. По низкотемпературным спектрам люминесценции фаза AgI имеет смешанную кристаллическую структуру с высоким уровнем разупорядочения.

Другим экспериментом, подтверждающим приведенные выше предположения, является фотолиз в аморфной пленке AgI, полученной осаждением из раствора на полиэтиленовую подложку. Фрактальная картина отложения серебра, полученная при обычных фотографических дозах облучения, указывает на диффузию серебра по межзерным границам при ослабленной роли поверхности отдельного зерна в системе общей структуры пленки [36].

Прямым экспериментом, подтверждающим локализацию энергии в системе номинально однородных контактирующих частиц, является прохождение электрического разряда в порошке CuI или AgI при их облучении. Монодисперсный слой частиц размещался между кварцевыми пластинами и освещался с одной стороны светом ртутной лампы. Электрический ток между частицами осуществлялся без использования подводящего контакта с помощью ВЧ генератора. Наблюдение за прохождением разряда велось через микроскоп. В месте прохождения разряда в контактной области происходит образование металла. Импульсное пропускание тока разрушает образующиеся токовые мостики, и последующее агрегатирование частиц дает фрактальную картину. Причиной агрегатирования является электростатическое притяжение, возникающее за счет фото- и электроиндуцированного образования поверхностных зарядов. На поверхности частиц CuI, AgI наблюдаются сферичес-

кие частицы металла, образующиеся в результате локального разогрева при прохождении тока.

Однако сама по себе система однородных частиц является абстракцией, ибо на практике примесный состав частиц и условия их контактирования различны даже для двух разных пар частиц, как отличны от однородных те условия внешнего воздействия, в которых они находятся. В техническом спекании это приводит к распределению пор по размерам, а также неоднородностям состава, связанным по нашим представлениям с локальным концентрированием примесей. В одной из первых публикаций на эту тему [43] сообщалось об образовании частиц примесного состава при термическом восстановлении железа из окислов в атмосфере водорода. При получении сверхпроводящей металлокерамики отмечалось образование частиц окиси цинка [44], меди или ее солей, что можно отнести к твердофазной кристаллизации примесей, так как в исходных компонентах эти соединения отсутствуют.

Нами проводилось химическое восстановление сформированных порошков оксидов различных металлов, инициированное электротермическим разогревом. Сформированная заготовка порошкообразного оксида, в ряде случаев включающая металлические частицы из состава соединения, помещалась между тугоплавкими (вольфрамовыми) электродами в замкнутом герметичном объеме. В этом же объеме реактора вдоль стенок помещался сорбент, который через металлическую стенку реактора мог охлаждаться. Герметичный реактор (через штуцер с краном) имел возможность подключения к форвакуумному насосу и баллону с газом-восстановителем, дозированное заполнение которым осуществлялось путем низкотемпературного охлаждения сорбента или всего реактора. В условиях электротермического восстановления происходила направленная противодиффузия сорбент-заготовка газа-восстановителя (водорода) и вторичных продуктов реакции (паров воды). Как и в работе [43], на поверхности заготовки наблюдались микрочастицы металла, не относящегося к основному компонентному составу соединения. Кроме того, на поверхности сорбента образуются микрокристаллы металла основного состава, что яв-

ляется следствием газотранспортного переноса вещества вторичными продуктами. Исходя из полученного результата в виде уменьшения среднего размера пор и повышения степени однородности состава (в частности получения однокомпонентного состава), можно предположить, что картина гомогенизации в системе контактирующих частиц в целом совпадает с приводимой в [43].

Твердофазная реакция в дисперсной среде исходно протекает в условиях неоднородности состава и плотности вещества в объеме. Конечным результатом проведения реакции является повышение степени однородности состава и плотности. Механизмом повышения однородности следует считать диффузию вещества и его диспергирование. В условиях проведения химической реакции в окислительно-восстановительной атмосфере перераспределение вещества осуществляется газотранспортным образом. По мере увеличения однородности состава в направленности химической реакции все большую роль играет внешнее воздействие (температура, электрический ток и т.п.).

При электроимпульсном разогреве в системе мелкодисперсных частиц, включающих равномерно распределенные металлические частицы, разогрев происходит локально в месте контактирования металлических частиц. Электродуговое прохождение тока обуславливает распыление металла, который образует эпитаксиальную пленку на поверхности близлежащих частиц. Результатом является не только диспергирование вещества, но и металлизация поверхности частиц, то есть более однородное прохождение тока и активирование поверхности. Тем самым на поверхностях частиц происходит уменьшение энергии связи, вплоть до расплава, и, как результат, - направленная к поверхности (в частности к области расплава) диффузия примесей. В условиях газового транспорта происходит накопление вещества в объеме крупных пор как областях с пониженным давлением. Прямое наблюдение кристаллизации примесей и плоских нитевидных кристаллов позволяет рассматривать происходящие процессы в рамках модели зонной кристаллизации. По мере развития процесса происходит относительное увеличение числа однокомпонентных контактирующих частиц и смещение активности в область границ зерен и

концентрации примесей, что можно рассматривать как саморегуляцию процесса.

Вся серия наблюдений вполне определенно говорит в пользу существования жидкостной структуры как промежуточной стадии твердофазной кристаллизации. При этом ее локальное образование в объеме связывается с различным механизмом передачи энергии возбуждения кристаллической решетке и колебаниями самой решетки. В этом смысле межзерновые границы, дислокации, структурные дефекты можно рассматривать как области стока электронной подсистемы.

Тем самым, экспериментальные результаты по перекристаллизации в системе сформированного порошка при различных внешних воздействиях с известной степенью приближения совпадают с проявлениями перекристаллизации в стеклах и кристаллах, что позволяет делать более широкие обобщения, а также выбирать в качестве моделей объекты, наиболее удобные в каждом конкретном случае.

## Выводы:

1. Полученные результаты подтверждают механизм пар-жидкость-кристалл перекристаллизации в твердой фазе.
2. Различные формы кристаллизации связаны с различной скоростью диффузии и относительной концентрацией диффундирующих элементов.  
Совокупность форм кристаллизации можно рассматривать как перераспределение массы вещества в объеме.
3. Факт кристаллизации в твердой фазе при внешнем воздействии указывает на локализацию возбуждения в одном или нескольких структурных дефектах.
4. Необходимым условием твердофазной кристаллизации является наличие структурных дефектов или пространственной неоднородности.  
Перекристаллизацию преимущественно можно ожидать в полиморфных соединениях и стеклах.
5. Образование центров скрытого изображения в AgHal-фотографических кристаллах описывается по кристаллизационному механизму, при этом весь процесс происходит в суперионных эпитаксиальных центрах чувствительности или (и) в суперионных "каналах" AgI, формируемых при синтезе кристаллов.

Доклад был представлен на VII Межвузовской конференции молодых ученых "Развитие фундаментальных и прикладных исследований" (Ленинград, апрель 1989г.), основные результаты были также изложены на 16-й Межвузовской конференции молодых ученых "Химия и физика твердого тела" (Ленинград, 15 - 17 марта 1989г., Тез. докл.-Л., 1989.-С.19-20.).

Рис. 1. Разностный спектр поглощения микрокристаллов  
Ag HgI<sub>2</sub> (Specord UV VIS).1



Рис. 2. Разностный спектр поглощения  $\text{Ag} + \text{LiIO}_3 / \text{LiIO}_1$   
(Specord UV VIS).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бармасов А.В., Картужанский А.Л., Резников В.А. Светоиндуцированный рост нитевидных кристаллов из монокристаллов AgI / ЛГУ-Л., 1988.-15с.-Деп. в ВИНТИ 04.11.88, # 7899-В88.
2. Бармасов А.В., Резников В.А. Спектральные проявления структурных изменений в микрокристаллах AgI / ЛГУ-Л., 1988.-14с.-Деп. в ВИНТИ 04.11.88, # 7898-В88.
3. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б.Саламона. - Рига:Зинатне, 1982.
4. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Трофимов О.А. Фотостимулирование фазового перехода галогенидо-серебряных солей в суперионное состояние //Опт.и спектр.-1987.-Т.63, # 6.-С.1196-1197.
5. Федорин В.А. Экситонная фаза с переносом заряда в ионных полупроводниках - связь с переходом в суперионное состояние // Физ. тв. тела - 1988.-Т.30, # 1.-С.140-148.
6. Гуревич Ю.А., Харкац Ю.И. Суперионная проводимость твердых тел // Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела - 1987.-Т.4.-С.15-31.
7. Карпинский В.А. Лавиноподобное образование и рост отрицательных кристаллов в пересыщенной вакансиями системе // 7 Всес. конф. по росту кристаллов: Симп. по молекул.-луч. эпитаксии, 14-19 нояб., 1988: Расш. тез. Т.3.-М., 1988. - С.352-354.
8. Машлятина Т.М., Недзвецкая И.В., Недзвецкий Д.С. Люминесценция кристаллов 2Н- и 4Н-политипов  $\text{AgI}$  при 4,2 К // Опт. и спектр.-1979.-# 3.-С.614.
9. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Глебовский Г.Т. Трехфотонное кооперативное размножение центров окраски // Докл. АН СССР - 1988.-Т.300, # 5.-С.1100-1103.
10. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. Образование скрытого изображения в эмульсиях на основе галогеносеребряных суперионников // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.-1988. - Т.33, # 3.-С.206.
11. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. - М.: Наука, 1986.- С.259-268.

12. Кострицкий С.М. Фотоиндуцированное комбинационное рассеяние света в  $g$ -облученных кристаллах йодата лития // Автометрия - 1988.-# 5.-С.12-14.
13. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Бармасов А.В. Фотохимическое структурирование в кристаллах с высокой ионной проводимостью // Тез. докл. VI Всесоюзного совещ. по фотохимии, Новосибирск, 16-18 мая, 1989. Ч.2. - Новосибирск, 1989.-С.238.
14. Бармасов А.Б., Гайсин В.А., Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Новиков Б.В., Резников В.А. Фотостимулированный рост новой фазы в ионных кристаллах // Тез. докл. X Всес. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле, Черногоровка, июнь 1989г.- Черногоровка, 1989.-Т.2.-С.167-169.
15. Исаенко Л.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Тюриков В.И. Особенности характеристик электропроводности  $a$ -LiIO и их природа // Физ. тв. тела - 1988.-Т.30, # 2.-С.348-356.
16. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. - М.:Наука, 1983.-С.252-261.
17. Кузнецов В.А. Кристаллы и кристаллизация. - Физматгиз. - 1954.- С.124-128.
18. Лодиз Р., Паркер Р. Рост кристаллов. -М.:Мир.-1974.-С.40-48.
19. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. - Л.:Недра.-1983.-С.7.
20. Левицкий Ю.Т. Микроскопические дефекты кристаллической структуры и свойства материалов. -М.:Наука.-1988.-С.9-30.
21. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Пер. с англ.;Под ред. А.Картужанского и В.Синцова. - Л.:Химия.-1973.-С.15-39.
22. Адилов К.А. Фотохимические реакции, протекающие в кристаллах CdS под действием солнечного излучения // Укр. физ. ж.-1988.-Т.33, # 1.-С.35.
23. Адилов К.А. Фотохимические реакции в кристаллах CdS под действием лазерного излучения из области фундаментального поглощения // Укр. физ. ж.-1988.-Т.33, # 12.-С.1799-1802.

24. Астров Ю.А., Желев В.И. Агрегация фотолитического серебра в AgBr как последовательность твердофазных химических реакций // Усп. научн. фотогр.-1986.-Т.24.-С.120-142.
25. Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра: Материалы Всесоюзной конференции, г.Кемерово, 10-14 окт. 1986г.-Кемерово:КемГУ, 1986.- С.3-100.
26. Чибисов К.В. Фундаментальные принципы фотографического процесса // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. - 1988.-Т.33, # 3.-С.226-228.
27. Гранзер Ф. Физические свойства галогенидов серебра в фотографических светочувствительных материалах // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.-1986.- Т.31, # 2. - С.146-156.
28. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Пер. с англ.;Под ред. А.Картужанского и В.Синцова. - Л.:Химия. -1973.-С.95.
29. Долгих Ю.К. Исследование механизма фотолиза в галогенидо-серебряных системах: Дис. ... канд.физ.-мат.наук. /1981.- 189с.
30. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Бармасов А.В., Резников В.А. Фотоиницируемые спектральные изменения и фотолиз в эпитаксе йодомеркурата серебра на йодиде серебра // Опт. и спектр.-1989.-Т.66, # 2.-С.332-335.
31. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Голиков Д.В. Ионная чувствительность халькогенидных стеклянных электродов с мембранами состава  $AgBr \cdot Ag_2S \cdot As_2S_3$  и процессы ионного обмена на границе мембрана-раствор по данным радиоизотопных исследований. / ЛГУ-Л.,1988.-Деп.в ВИНТИ 21.04.88, # 3099-В88.
32. Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. К моделированию фотографического проявления // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.-1989.-Т.34, # 1.-С.60-64.
33. Грязнов В.Г., Капралов А.М., Романов А.Е. О критической устойчивости дислокаций в микрокристаллах // Письма в ЖТФ -Т.15, # 2.-С.39-44.

34. Пешкин А.Ф., Жуков В.В., Карманов В.В. и др. Люминесцентное исследование распределения йодида в  $\text{AgBr(I)}$ -микрокристаллах и влияние этого распределения на фотографические свойства эмульсий // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.-1985.-Т.30, # 5.-С.339-346.
35. Садыкова А.А., Казаков В.Н., Мейкляр П.В., Логинова И.С. Применение метода временного разрешения спектров люминесценции для исследования эмульсионных микрокристаллов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.- 1985.- Т.30, # 6.-С.457-459.
36. Бармасов А.В., Кудряшова Л.К., Резников В.А., Картужанский А.Л. Проявление светоиндуцированного разупорядочения в иодиде серебра // Письма в ЖТФ.- 1989. - Т.15, # 16. - С.83-87.
37. Коржуев М.А., Лаптев А.В. Эффекты изменения состава образцов суперионного  $\text{Cu}_2\text{Se}$  под действием электрического тока // Журн. техн. физ.-1989.-Т.59, # 4.-С.62-67.
38. Чижик С.П. Особенности фазового превращения жидкость-кристалл в малых частицах // Физ. тв. тела - 1985.- Т.27, # 6.-С.1834.
39. Немилев С.В., Таганцев Д.К. Фотовязкостной эффект в халькогенидных стеклах // Физ. и хим. стекла - 1989.- Т.11. - С.397-409.
40. Жданов В.Г., Малиновский В.К. Фотоиндуцированное двулучепреломление и дихроизм в пленках  $\text{As}_2\text{S}_3$  // Письма в ЖТФ -1977.-Т.3.-С.343.
41. Бреховских С.М., Тюльнин В.А. Радиационные центры в неорганических стеклах.-М.:Энергоатомиздат, 1988.-С.46-48.
42. Гегузин Я.Е. Физика спекания.-М.:Наука, 1989.-С.34-48.
43. Алесковский В.Б, Ершов А.В., Карпов С.В., Мовчан Б.Н., Чирятьев М.Н. Самоочистка в процессе металлизации окислов железа // Докл. АН СССР -1986.-Т.289, # 3.-С.647.
44. Гайсин В.А., Кулинкин Б.С., Новиков Б.В. Особенности низкотемпературной люминесценции  $\text{YBaCuO}$  //Письма в ЖТФ.-1977.-Т.3.-С.343.

